Beiträge zur Theorie der Lösungen.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

ÖFFENTLICH ZU VERTEIDIGEN

am 8. August 1892

von

Eugen Röber

aus Torgau.

OPPONENTEN:

Hr. Cand. phil. Zermelo.
- Cand. phil. Richard Koch.
- Dr. phil. Willy Bein.

BERLIN.

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke).

Linienstrasse 158.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535703_0082

Meiner lieben Mutter

in

kindlicher Dankbarkeit.

Die im folgenden mitgeteilten Untersuchungen beziehen sich auf zwei verschiedene Themata der modernen Theorie der verdünnten Lösungen.

Erstens berichte ich über eine Experimentaluntersuchung, die dahin ging, die elektromotorische Kraft galvanischer, aus verdünnten Lösungen zweier verschiedener binärer Elektrolyte mit umkehrbaren Elektroden gebildeter Ketten zu messen, behufs Prüfung der einschlägigen von Hrn. Nernst und Hrn. Planck entwickelten Formeln. Das Ergebnis war eine Bestätigung dieser Formeln.

Der zweite Beitrag ist von rein theoretischem Interesse. Ich behandle darin den Gleichgewichtszustand einer elektrostatisch geladenen unendlich verdünnten Lösung eines binären Elektrolyten. Die Differentialgleichung, die die Potentialfunktion der freien Elektricität als Funktion der Raumkoordinaten bestimmt, wird aufgestellt und für einen speciellen Fall integriert.

I. Die elektromotorische Kraft galvanischer Ketten, gebildet aus zwei verdünnten Lösungen verschiedener binärer Elektrolyte, mit umkehrbaren Elektroden.

Die Fundamentalfrage des Galvanismus, die Frage nach Wesen und Ursprung der Potentialdifferenzen, die in einem geschlossenen Kreise von Leitern erster und zweiter Klasse das Eintreten eines elektrischen Stromes bewirken, ist in neuerer Zeit von der theoretischen Forschung mit Erfolg in Angriff genommen worden. Das war möglich, nachdem dafür eine sichere Grundlage geschaffen war durch eine Reihe von Experimentaluntersuchungen, die in den Vorgang der Elektrolyse einen sehr weit gehenden Einblick gewährten.

Grundlegend ist das Gesetz, das Faraday[1]) für die chemische Wirkung des Stromes an den Elektroden gefunden hat: die äquivalenten Mengen Materie, die aus einem Elektrolyten an beiden Elektroden abgeschieden werden, sind proportional der Intensität und Dauer des Stromes; und aus verschiedenen Elektrolyten werden durch Ströme gleicher Intensität und gleicher Dauer gleiche Valenzen gelöst. Dies Gesetz hat Faraday noch in anderer sehr einfacher Form ausgesprochen, indem

[1]) Faraday, Experimentaluntersuchungen über Elektricität. Deutsch v. Kalischer, Berlin 1889, 1890, 1891.

er sich der von Grotthus[2]) zuerst gegebenen Illustration des Vorgangs der Elektrolyse bediente. Danach besteht der Vorgang der Elektrolyse einmal in einer Zersetzung von Molekülen des Elektrolyten, je in zwei Teilmoleküle, und sodann in einer Wanderung dieser Teilmoleküle. Die der einen Art sind dabei positiv geladen und wandern von der Anode nach der Kathode, die der anderen Art sind ebenso stark negativ geladen und wandern in entgegengesetzter Richtung. Sie heissen nach Faraday Ionen. Faradays Gesetz lautet dann so: jedes positive Ion (von beliebiger chemischer Beschaffenheit) ist geladen mit der bestimmten Elektricitätsmenge $+\varepsilon$, jedes negative mit $-\varepsilon$; die Anzahl der durch einen beliebigen Querschnitt des Elektrolyten wandernden positiven Ionen plus der der wandernden negativen Ionen ist proportional der Intensität und der Dauer des Stromes.

Diese „dynamical illustration" des Vorgangs der Elektrolyse ist für die Folge von grösster Bedeutung gewesen, indem die aus ihr naturgemäss sich ergebenden Fragen die Richtschnur der weiteren Untersuchung bildeten.

Zunächst hat Hr. Hittorf[3]) gezeigt, dass bei der Wanderung der Ionen die positiven Ionen mit einer andern Geschwindigkeit wandernd angenommen werden müssen als die negativen. Er bestimmte durch Beobachtung der Koncentrationsunterschiede an den Elektroden für eine grössere Anzahl von Elektrolyten die Überführungszahlen der Ionen, d. h. die Verhältnisse der Zahlen der durch einen bestimmten Querschnitt des

---

[2]) Grotthus, Annales de chimie 1806, tom. LVIII, p. 64; LXIII, p. 20.

[3]) Hittorf, Pogg. Ann. *89*, p. 177, 1853; *98*, p. 1, 1856; *103*, p. 1, 1858; *106*, p. 337 und 513, 1859. Ostwalds Klassiker No. 21, 23.

Elektrolyten in einer bestimmten Zeit wandernden positiven resp. negativen Ionen zur Gesamtzahl der hindurchwandernden Ionen.

Im Anschlusse hieran hat Hr. F. Kohlrausch[4]) durch ausgedehnte Messungen des Leitvermögens wässeriger Lösungen gezeigt, dass die Geschwindigkeit, mit der ein bestimmtes Ion wandert, dargestellt werden kann als Produkt aus der auf dieses wirkenden Kraft (in mechanischem Masse gemessen) und seiner Beweglichkeit, wobei für die Beweglichkeiten der Ionen das Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen gilt: jede Ionart hat eine bestimmte Beweglichkeit, gleichviel aus welcher Verbindung das Ion ausgeschieden wird. Hr. Kohlrausch zeigte ferner, dass das specifisch molekulare Leitvermögen einer Lösung (d. i. das Verhältnis des Leitvermögens zur Molekülzahl) mit zunehmender Verdünnung zunimmt.

Diese Forschungen erschöpften alle Fragen, die über den Vorgang eines durch eine gleichmässig koncentrierte Lösung eines Elektrolyten fliessenden Stromes gestellt werden konnten. Die Einführung des Begriffes Ion war für eine solche Lösung als berechtigt erwiesen, indem der ganze Vorgang zurückgeführt war auf Bewegungserscheinungen der Ionen, derart, dass die an einer Stelle in der Lösung vor sich gehende Bewegung der Ionen bestimmt war durch die dort wirkende Kraft. Voraussetzung war bei dieser schematischen Beschreibung der Elektrolyse nur, dass nicht das Lösungsmittel, sondern nur die Ionen und diese alle gleichmässig (d. h. alle Ionen derselben Art durch gleich schnelle Wanderung) die Elektricität durch den Elektrolyten transportieren.

Man hat nun induktiv geschlossen, dass alle elektri-

---

[4]) F. Kohlrausch, Wied. Ann. *6*, p. 199, 1879.

schen Vorgänge in der Lösung eines oder mehrerer Elektrolyte, mag sie homogen[5]) sein oder nicht, dargestellt werden können als Bewegungserscheinungen der Ionen. Diese durchaus unbewiesene Verallgemeinerung[6]) des experimentell nur für den speciellen Fall homogener Elektrolyte gefundenen Ergebnisses verschaffte der theoretischen Forschung die Möglichkeit deduktiver Behandlung der im allgemeinen Falle auftretenden Fragen. Von zwei verschiedenen Gesichtspunkten ist die Forschung dabei ausgegangen.

Einmal von der breiten und sicheren Grundlage der beiden Hauptsätze der Thermodynamik aus. Hierher gehören insbesondere die Abhandlungen[7]) von Hrn. H. von Helmholtz[8]) „über galvanische Ströme, verursacht durch Koncentrationsunterschiede", sowie über „die Thermodynamik chemischer Vorgänge", ferner der Schlussabschnitt der Abhandlung von Hrn. Gibbs[9]) „über das Gleichgewicht heterogener Stoffe" und die vierte Abhandlung von Hrn. Planck[10]) „über das Princip der Vermehrung der Entropie".

Andererseits ist man davon ausgegangen, die Vorstellungen über das Wesen einer verdünnten Lö-

---

[5]) Homogen heisst eine Lösung, wenn jede Ionart an allen Punkten dieselbe Koncentration hat.

[6]) Man ist — um nur das Hauptcharakteristikum des Schemas hervorzuheben — a priori durchaus nicht berechtigt, auch im Falle nicht homogener Lösungen vom Einfluss des Lösungsmittels zu abstrahieren. Vergl. z. B. Van der Waals, Zeitschr. f. phys. Chem. *8*, p. 215, 1891.

[7]) Soweit sich der Inhalt dieser Abhandlungen auf gleichmässig koncentrierte Lösungen bezieht, sind die Resultate natürlich unabhängig von der eben angegebenen Hypothese.

[8]) H. von Helmholtz, Berl. Sitzungsberichte v. 26. November 1877, 2. Februar 1882, 27. Juli 1882, 10. Mai 1883.

[9]) Gibbs, Thermodynamische Studien. Deutsch von Ostwald p. 388. Leipzig 1892.

[10]) Planck, Wied. Ann. *44*, p. 385, 1891.

sung noch weiter zu specialisieren und zu klären, um dann direkt die elektrischen Vorgänge in derselben als reine Bewegungserscheinungen der Ionen zu berechnen. Dem stand nämlich nach der bisherigen Auffassung noch eine Schwierigkeit entgegen, weil der Vorgang zum einen Teil auch darin bestehen sollte, dass die Moleküle des gelösten Stoffes erst in ihre Ionen zersetzt werden. Aber schon Clausius[11]) nahm, um nicht mit dem Ohmschen Gesetz in Widerspruch zu kommen, an, dass die Zersetzung nicht erst durch den Strom erfolgen könne. Er dachte sich nach seiner kinetischen Theorie der Flüssigkeiten den Zustand einer verdünnten Lösung so, dass die Moleküle des Lösungsmittels wie die des gelösten Stoffes keine bestimmte Gleichgewichtslage haben, um die sie oscillieren, sondern in unregelmässiger Bewegung hin und her schwirren, dass dabei die Moleküle des Lösungsmittels bestimmte Individuen sind, die des gelösten Stoffes dagegen nicht, indem sie ihre Teilmoleküle beliebig untereinander austauschen. Wenden wir diese Auffassung auf unser Schema der Elektrolyse an, bei dem von der ungeordneten Bewegung der Ionen abstrahiert und nur die geordnete Bewegung betrachtet wird, so heisst das: die Moleküle des gelösten Stoffes sind von vornherein in ihre Ionen dissociiert. Diese Anschauung ist in neuerer Zeit etwas modificiert worden. Hr. Planck[12]) hat gezeigt, dass die strengen Folgerungen der beiden Hauptsätze der Thermodynamik bezüglich der Gefrierpunktserniedrigung und der Dampfspannungserniedrigung verdünnter Lösungen mit den experimentellen Messungen in Widerspruch stehen, wenn man an der bisherigen Definition der Molekülzahl des gelösten Stoffes festhält, und dass es, um Übereinstimmung her-

[11]) Clausius, Pogg. Ann. *101*, p. 338, 1857.
[12]) Planck, Wied. Ann. *32*, p. 462, 1887.

zustellen, hinreichend und notwendig ist, diese Molekülzahl grösser als bisher anzunehmen, d. h. einen bestimmten Bruchteil der Moleküle des gelösten Stoffes von vornherein als dissociiert zu betrachten.

Hr. Arrhenius[13]) ist gleichzeitig durch induktive Schlüsse von der Grundlage der für gewisse Eigenschaften zwischen Gasen und verdünnten Lösungen nachgewiesenen Analogie aus zu demselben Resultat gekommen. Indem er dem entsprechend das Schema der Elektrolyse durch eine neue Definition der Ionen modificierte, wurde er der Begründer der elektrolytischen Dissociationstheorie. Danach sind in einer verdünnten Lösung vorhanden 1. die Moleküle des Lösungsmittels, 2. die nicht dissociierten Moleküle des gelösten Stoffes, 3. die in ihre Teilmoleküle dissociierten Moleküle des gelösten Stoffes. Diese Teilmoleküle sind mit der elektrisch positiven, bez. negativen Ladung ε versehen und heissen Ionen; und nur diese Ionen sind bei den elektrischen Vorgängen in der Lösung „aktiv". Nur sie wandern. Der Dissociationsgrad wächst mit der Verdünnung, bei unendlicher Verdünnung sind alle Moleküle des gelösten Stoffes in ihre Ionen dissociiert.

Danach ist die von Hrn. Kohlrausch gefundene Abnahme des specifisch molekularen Leitvermögens mit abnehmender Verdünnung nur scheinbar: das Leitvermögen bleibt dasselbe, aber die Zahl der Ionen nimmt ab. Die aus der thermodynamischen Formel für die Abhängigkeit des Dissociationsgrades von der Verdünnung hiernach sich ergebende Formel für die Abhängigkeit des scheinbaren Leitvermögens von der Verdünnung ist von Hrn. Ostwald[14]) für eine grosse Anzahl Lösungen bestätigt worden.

---

[13]) Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chemie *1*, p. 631, 1887.

[14]) Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chemie *2*, p. 36, 270, 1888.

Um nun unter Zugrundelegung der Dissociationstheorie die Vorgänge in einer nicht homogenen Lösung deduktiv behandeln zu können, war vorher noch die Frage zu beantworten, welche Kräfte an einer Stelle einer solchen Lösung wirken. Hr. Nernst[15]) hat das Princip aufgestellt, dass, wenn keine äusseren Kräfte vorhanden sind, nur elektrische und osmotische Kräfte wirken; die elektrischen herrührend von den elektrostatischen Ladungen $\pm \varepsilon$ der Ionen, die osmotischen von den Unterschieden der osmotischen Drucke in der Lösung. Hr. Van't Hoff[16]) hat nämlich im Anschluss an die Experimentaluntersuchungen von Hrn. Pfeffer[17]) mittelst thermodynamischer Principien die Gesetze des osmotischen Druckes entwickelt, der in verdünnten Lösungen zwischen den Ionen einer jeden Art als Partialdruck wirkt und der dabei vollständig den Gesetzen des Druckes in Gasen gehorcht.

Die wichtigsten, durch deduktive Forschung für nicht homogene Lösungen gefundenen Resultate sind folgende: Hr. Nernst[18]) hat zunächst die Theorie der Diffusion gegeben und die absoluten Diffusionskoefficienten berechnet; er hat ferner gezeigt, wie die Potentialdifferenz an der Grenze zweier heterogener, aber in sich homogener Lösungen hervorgerufen wird durch eine vermöge des Zusammenwirkens der elektrischen und osmotischen Kräfte aus positiven und negativen Ionen sich bildende elektrische Doppelschicht, und hat die Formel für die Potentialdifferenz zwischen zwei verschieden koncentrierten Lösungen desselben binären Elektrolyten aufgestellt; er hat endlich gezeigt, dass auch

[15]) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chemie *2*, p. 636, 1888.

[16]) Van't Hoff, Zeitschr. f. phys. Chemie *1*, p. *1*, p. 481, 1887.

[17]) Pfeffer, osmotische Untersuchungen, Leipzig 1877.

[18]) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chemie, *2*, p. 613, 1888; *4*, p. 129, 1889.

die Potentialdifferenz an der Grenze einer binären Lösung und einer umkehrbaren[19]) Elektrode sich in derselben Weise und nach demselben Schema berechnen lässt, wenn man eine der Elektrode allein eigentümliche Konstante, ihre Lösungstension, einführt.

Unter strengerer Begründung dieser Rechnungen hat Hr. Planck[20]) sodann die allgemeinen Bewegungsgleichungen der Ionen für unendlich verdünnte Lösungen aufgestellt, derart, dass die eintretende Bewegung der Ionen eindeutig bestimmt ist, wenn man in einem Zeitmoment den Zustand der Lösung (d. h. an allen Stellen die osmotischen Drucke aller Ionarten) und ausserdem die absoluten Beweglichkeiten aller in Betracht kommenden Ionen kennt. Er hat weiter daraus die allgemeine Formel für die Potentialdifferenz zwischen zwei beliebigen Lösungen verschiedener binärer Elektrolyte abgeleitet.

Es ist von vornherein klar, dass die von der Dissociationstheorie aus für verdünnte Lösungen gewonnenen Resultate specieller und weitgehender sein müssen, als die Ergebnisse der beiden thermodynamischen Hauptsätze, welche sich dafür aber auch nicht auf verdünnte Lösungen beschränken. Sehr bemerkenswert ist aber, dass — soweit sich die auf beiden verschiedenen Wegen erhaltenen Folgerungen vergleichen lassen — vollkommene Übereinstimmung herrscht. Das ist insbesondere der Fall bei den Theorieen[21]) der Koncentrationsströme

---

[19]) Umkehrbar heisst eine Elektrode, wenn keine Arbeit erforderlich ist, um eine Elektricitätsmenge aus der Elektrode in den angrenzenden Elektrolyten eintreten und dann die gleiche Elektricitätsmenge auf dem umgekehrten Wege das System passieren zu lassen.

[20]) Planck, Wied. Ann., *39*, p. 161, 1890; *40*, p. 561, 1890.

[21]) von Helmholtz, Berl. Sitzber. v. 26 Nov. 1877; Nernst, Zeitschr. f. phys. Chemie *4*, p. 162, 1889.

von Hrn. von Helmholtz und Hrn. Nernst, und bei den Formeln[22]) von Hrn. Nernst und Hrn. Planck für die Potentialdifferenz an der Grenze einer umkehrbaren Elektrode und einer binären Lösung.

Stehen somit die Ergebnisse der Theorie der verdünnten Lösungen nicht in Widerspruch mit den beiden Grundprincipien der Erhaltung der Energie und der Vermehrung der Entropie, so haben sie andrerseits die wesentlichste Stütze an ihrer Bestätigung durch die experimentelle Forschung. Nicht nur die von Hrn. Nernst berechneten Diffusionskonstanten sind in guter Übereinstimmung mit deren Messungen, auch die Formeln von Hrn. Nernst und Hrn. Planck für die Potentialdifferenzen zwischen zwei Lösungen und an deren Grenzfläche mit umkehrbaren Elektroden haben durch die experimentellen Untersuchungen von Hrn. Nernst[23]) und Hrn. Negbaur[24]) ausnahmslos Bestätigung gefunden. Dagegen hat Hr. Paschen[25]) mittelst seiner Strahlelektroden für die Potentialdifferenz zwischen verschieden koncentrierten Lösungen desselben Elektrolyten Werte gefunden, die mit der Nernstschen Formel in Widerspruch stehen; doch fragt es sich, ob nicht dieser Widerspruch auf Rechnung der experimentellen Methode zu setzen ist[26]).

Die im folgenden mitgeteilte Experimentaluntersuchung hatte zum Ziel eine erneute Prüfung der allgemeinen Planckschen Formel für die Potentialdifferenz zwischen zwei verdünnten Lösungen verschiedener binärer Elektrolyte, in Verbindung mit der Nernstschen Formel

[22]) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. *4*, p. 147, 1889; Planck, Wied. Ann. *44*, p. 410, 1891.

[23]) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. *4*, p. 129, 1889.

[24]) Negbaur, Wied. Ann. *44*, p. 737, 1891.

[25]) Paschen, Wied. Ann. *41*, p. 184, 1890.

[26]) Vergl. Nernst und Pauli, Wied. Ann. *45*, p. 353, 1892.

für die Potentialdifferenz an umkehrbaren Elektroden. Dabei habe ich die elektromotorische Kraft einer galvanischen Kette durch die Verschiebung des Quecksilbermeniskus im Kapillarelektrometer gemessen. Hr. Nernst hat das Kapillarelektrometer bei seinen Messungen in etwas anderer Weise benutzt, während Hr. Negbaur eine galvanometrische Kompensationsmethode angewendet hat.

Die untersuchten galvanischen Ketten waren sämtlich nach folgendem Schema gebildet:

Hg, Hg_2Cl_2, erste Lösung, zweite Lösung, Hg_2Cl_2, Hg. Beide Lösungen waren Lösungen binärer Salze. In beiden war Cl stets die negative Ionart. Ihre Beweglichkeit sei v, diejenigen der positiven Ionen der ersten, resp. zweiten Lösung seien u_1, resp. u_2 (die Anordnung war so getroffen, dass $u_1 > u_2$). Die Koncentrationen der beiden Lösungen seien c_1 und c_2.

Die gesamte elektromotorische Kraft der Kette ist die Summe der drei Potentialdifferenzen zwischen

1. Hg, Hg_2Cl_2 (φ_0) und der ersten Lösung (φ_1),
2. der ersten (φ_1) und der zweiten (φ_2) Lösung,
3. der zweiten Lösung (φ_2) und Hg_2Cl_2, Hg (φ_3).

Die erste und die dritte dieser Potentialdifferenzen sind nach Hrn. Nernst, wenn P die Lösungstension der Elektrode ist, bei 18° C. und 1 Atmosphäre Druck bez. gleich

$$\varphi_1 - \varphi_0 = -\,0{,}0577 \overset{10}{\log} \left(\frac{P}{c_1 R}\right) \text{ Volt und}$$

$$\varphi_3 - \varphi_2 = +\,0{,}0577 \overset{10}{\log} \left(\frac{P}{c_2 R}\right) \text{ Volt}^{27}),$$

---

[27]) R ist der osmotische Druck eines gr Ions im Vol. 1, eine von der Natur des Ions unabhängige Konstante; $c_1 R$ und $c_2 R$ sind die osmotischen Drucke des Anions (desgl. des Kations) in der ersten und der zweiten Lösung.

ihre Summe also gleich

$$\varphi_1 - \varphi_0 + \varphi_3 - \varphi_2 = + 0{,}0577 \overset{10}{\log} \left(\frac{c_1}{c_2}\right) \text{ Volt.}$$

Die Potentialdifferenz zwischen den beiden Lösungen ist nach Hrn. Planck[28]) gleich

$$\varphi_2 - \varphi_1 = 0{,}0577 \overset{10}{\log} \xi \text{ Volt,}$$

wobei ξ durch die transscendente Gleichung

$$\frac{\xi\, u_2 \left(\frac{c_2}{c_1}\right) - u_1}{\xi\, v \left(\frac{c_2}{c_1}\right) - v} = \frac{\overset{e}{\log} \left(\frac{c_2}{c_1}\right) - \overset{e}{\log}\, \xi}{\overset{e}{\log} \left(\frac{c_2}{c_1}\right) + \overset{e}{\log}\, \xi} \qquad (1)$$

bestimmt ist.

Die gesamte elektromotorische Kraft der Kette ist somit nach der Theorie gleich

$$\varphi_3 - \varphi_0 = 0{,}0577 \overset{10}{\log} \left(\frac{c_1}{c_2}\, \xi\right) \text{ Volt.} \qquad (2)$$

Aus Gleichung (1) und (2) erhellt sofort das Nernstsche Superpositionsprincip, das sich hier in folgender Form aussprechen lässt: die elektromotorische Kraft der Kette ist nur von $\frac{c_2}{c_1}$, nicht von c_1 und c_2 einzeln abhängig.

Bei der Anwendung der Formel (2) ist die Schwierigkeit hinderlich, welche die Auflösung der Gleichung (1), die vorher zu erledigen ist, bietet; es ist mir nicht gelungen, eine praktisch brauchbare Reihenentwicklung für ξ zu erhalten. Ich habe mich deshalb auf zwei specielle

[28]) Planck, Wied. Ann. *40*, p. 561, 1890; die Gleichung (13) dort vereinfacht sich für die benutzten Lösungen wegen $v_1 = v_2 = v$.

Fälle beschränkt, in denen die Gleichung (1) für ξ einen Wert in geschlossener Form ergiebt.

Das ist erstens der Fall, wenn die Koncentrationen beider Lösungen gleich sind,

$$c_1 = c_2.$$

Aus (1) folgt dann

$$\xi = \frac{v + u_1}{v + u_2},$$

also ist die elektromotorische Kraft der Kette gleich

$$0{,}0577 \overset{10}{\log} \left(\frac{v + u_1}{v + u_2}\right) \text{ Volt.} \qquad (3)$$

Hier sind nach der Theorie die Potentialdifferenzen an den beiden Elektroden gleich und entgegengesetzt, sie fallen also aus der elektromotorischen Kraft der Kette heraus, diese ist direkt gleich der Potentialdifferenz zwischen den beiden Lösungen.

Messungen, die sich auf diesen Fall beziehen, liegen von Hrn. Nernst und Hrn. Negbaur vor. Ich habe die Potentialdifferenzen zwischen den sechs Kombinationen je zweier der Lösungen der vier Elektrolyte HCl, KCl, NaCl, LiCl zuerst bei den gleichen Koncentrationen $\frac{1}{10}$ normal, sodann bei den gleichen Koncentrationen $\frac{1}{50}$ normal gemessen; letzteres behufs Prüfung des Superpositionsprincips.

Der zweite Fall, für den die Gleichung (1) sich bequem auswerten lässt, ist

$$\frac{u_1 c_1}{u_2 c_2} = \frac{v c_2}{v c_1}$$

oder

$$\frac{c_1}{c_2} = \sqrt{\frac{u_2}{u_1}}.$$

In diesem Falle ist nach Hrn. Planck a. a. O. Gleichung (14) oder nach unsrer Gleichung (1)

$$\xi = \frac{u_1 c_1}{u_2 c_2} = \frac{v c_2}{v c_1} = \frac{c_2}{c_1},$$

also nach (2) die elektromotorische Kraft der Kette gleich

$$0{,}0577 \log \left(\frac{c_1}{c_2} \frac{c_2}{c_1} \right) = 0. \qquad (4)$$

Die Summe der Potentialdifferenzen an beiden Elektroden ist hier gleich und entgegengesetzt der Potentialdifferenz zwischen beiden Lösungen.

Es bietet sich hier von selbst die Frage dar, ob, wenn man das Verhältnis der Koncentrationen $\frac{c_2}{c_1}$ von grösseren Werten durch die Stelle $\sqrt{\frac{u_1}{u_2}}$ hindurch zu kleineren Werten sinken lässt, an dieser Stelle die elektromotorische Kraft der Kette ihr Zeichen wechselt. Das muss der Fall sein, wenn

$$\left[\frac{d \log \left(\frac{c_1}{c_2} \xi \right)}{d \left(\frac{c_2}{c_1} \right)} \right]_{\frac{c_2}{c_1} = \sqrt{\frac{u_1}{u_2}}}$$

$$= -\frac{c_1}{c_2} + \left[\frac{1}{\xi} \frac{d\xi}{d \left(\frac{c_2}{c_1} \right)} \right]_{\frac{c_2}{c_1} = \sqrt{\frac{u_1}{u_2}}}$$

von Null verschieden ist.

Aus (1) folgt nun

$$\frac{d\xi}{d\left(\frac{c_2}{c_1}\right)} =$$

$$= \frac{\xi \overset{e}{\log}\left(\frac{c_2}{c_1}\right)(v-u_2) - \xi \overset{e}{\log}\xi(v+u_2) + \xi(v-u_2) - \frac{c_1}{c_2}(v-u_1)}{\frac{c_2}{c_1}\overset{e}{\log}\left(\frac{c_2}{c_1}\right)(v-u_2) - \frac{c_2}{c_1}\overset{e}{\log}\xi(v+u_2) - \frac{c_1}{c_2}(v+u_2) + \frac{1}{\xi}(v+u_1)}.$$

Setzt man hierin

$$\xi = \frac{c_2}{c_1} = \sqrt{\frac{u_1}{u_2}},$$

so erhält man

$$\left[\frac{d\xi}{d\left(\frac{c_2}{c_1}\right)}\right]_{\frac{c_2}{c_1}=\sqrt{\frac{u_1}{u_2}}}$$

$$= \frac{v\left(\frac{1}{u_2}-\frac{1}{u_1}\right) - 2\overset{e}{\log}\sqrt{\frac{u_1}{u_2}}}{v\left(\frac{1}{u_2}-\frac{1}{u_1}\right) + 2\overset{e}{\log}\sqrt{\frac{u_1}{u_2}}},$$

also

$$\left[\frac{d\overset{10}{\log}\left(\frac{c_1}{c_2}\xi\right)}{d\left(\frac{c_2}{c_1}\right)}\right]_{\frac{c_2}{c_1}=\sqrt{\frac{u_1}{u_2}}}$$

$$= -4\sqrt{\frac{u_2}{u_1}}\,\frac{\overset{10}{\log}\sqrt{\frac{u_1}{u_2}}}{v\left(\frac{1}{u_2}-\frac{1}{u_1}\right) + 2\overset{e}{\log}\sqrt{\frac{u_1}{u_2}}}.$$

Da nun die Anordnung unserer Ketten so getroffen ist, dass $u_1 > u_2$, so ist der Wert des Bruches auf der rechten Seite wesentlich positiv, die rechte Seite selbst also negativ. Der gesuchte Differentialquotient der elektromotorischen Kraft der Kette nach $\frac{c_2}{c_1}$ ist also an der Stelle

$$\frac{c_2}{c_1} = \sqrt{\frac{u_1}{u_2}}$$

negativ und von Null verschieden. Der Wert der elektromotorischen Kraft der Kette in nächster Umgebung dieser Stelle lässt sich angeben näherungsweise, wenn man die Taylorsche Reihenentwicklung benutzt und höhere Potenzen von

$$\left(\frac{c_2}{c_1} - \sqrt{\frac{u_1}{u_2}}\right)$$

als die erste vernachlässigt. Es ist dann die elektromotorische Kraft der Kette

$$\left.\begin{array}{l} \text{für } \dfrac{c_2}{c_1} < \sqrt{\dfrac{u_1}{u_2}} \text{ positiv} \\ \\ = -4\left(\dfrac{c_2}{c_1}\sqrt{\dfrac{u_2}{u_1}} - 1\right) \dfrac{0{,}0577 \cdot \overset{10}{\log}\sqrt{\dfrac{u_1}{u_2}}}{v\left(\dfrac{1}{u_2} - \dfrac{1}{u_1}\right) + 2\overset{e}{\log}\sqrt{\dfrac{u_1}{u_2}}}, \\ \\ \text{für } \dfrac{c_2}{c_1} = \sqrt{\dfrac{u_1}{u_2}} \text{ gleich Null}, \\ \\ \text{für } \dfrac{c_2}{c_1} > \sqrt{\dfrac{u_1}{u_2}} \text{ negativ} \\ \\ = -4\left(\dfrac{c_2}{c_1}\sqrt{\dfrac{u_2}{u_1}} - 1\right) \dfrac{0{,}0577 \cdot \overset{10}{\log}\sqrt{\dfrac{u_1}{u_2}}}{v\left(\dfrac{1}{u_2} - \dfrac{1}{u_1}\right) + 2\overset{e}{\log}\sqrt{\dfrac{u_1}{u_2}}}. \end{array}\right\} \quad (5)$$

Hierauf bezügliche Messungen liegen bisher nicht vor. Ich habe auch hier die sechs Kombinationen je zweier der vier Lösungen von HCl, KCl, NaCl, LiCl untersucht.

Der von mir benutzte Apparat zur Aufnahme der Lösungen stimmt genau mit dem von Hrn. Nernst a. a. O. p. 156 und 157 beschriebenen überein: zwei Gefässe, bestehend aus je einem Paar paralleler Röhrchen mit kapillarem Verbindungsstück, enthielten die Lösungen, die durch einen kapillaren Heber in Verbindung standen. Für die gütige Überlassung der titrierten $\frac{1}{10}$ Normallösungen der untersuchten Elektrolyte bin ich Hrn. Dr. Willy Bein vielen Dank schuldig. Weitere Verdünnungen erfolgten mittelst geaichter und auf ihre Aichung geprüfter Massgefässe.

Bezüglich des benutzten Kapillarelektrometers ist zu bemerken: bei der Herstellung bin ich den Vorschriften von Hrn. Lindeck[29]) gefolgt und habe insbesondere das federnde Eisen zum Ausziehen der Kapillare sehr praktisch gefunden. Auf Vorschlag von Hrn. Prof. Dr. Kundt habe ich statt der einen langen Röhre über der Kapillare ein doppeltes U-Rohr angewandt. Das U-Rohr, dessen eines Ende die Kapillare war, bestand aus Glas. Am zweiten Ende war ein starkwandiger Gummischlauch befestigt, der das andere U-Rohr bildete, an ihn schloss sich eine längere vertikale Glasröhre. Das ganze Doppel-U-Rohr war mit Quecksilber gefüllt, dann lastet auf der Kapillaren eine Quecksilbersäule von der Höhe des Niveaus des Quecksilbers in der vertikalen Röhre über dem Niveau in der Kapillaren. Diese Anordnung ist nicht nur bei Herstellung des Elektrometers

---

[29]) Lindeck, Wied. Ann. *35*, p. 311, 1888.

bequemer, sie macht auch, wenn man mit Kompensationsdrucken arbeitet, eine besondere Druckvorrichtung überflüssig, indem hier die Kompensationsdrucke durch Heben der vertikalen Glasröhre hervorgebracht werden.

Das Arbeiten mit Kompensationsdrucken ist angebracht, wenn diese bei den zur Beobachtung gelangenden elektromotorischen Kräften gross genug sind, um scharf abgelesen werden zu können. Hierzu ist nötig, dass die Quecksilbersäule eine beträchtliche Höhe hat, und dazu ist, wie eine einfache Rechnung zeigt, im wesentlichen notwendig, dass der Querschnitt der Kapillaren am Ende möglichst klein ist.

Bequemer ist die andere Methode, die elektromotorische Kraft direkt aus der Verschiebung des Meniskus abzulesen. Sie ist anwendbar, wenn für die zur Beobachtung kommenden Potentialdifferenzen die entsprechenden Verschiebungen des Meniskus genügend gross sind. Hierzu ist nötig, dass der Öffnungswinkel der Kapillaren möglichst klein, d. h. dass die kegelförmige Kapillare möglichst nahe cylindrisch ist.

Ich habe nach dieser zweiten Methode gearbeitet. Bei Hrn. Lippmann und bei Hrn. Lindeck, die die erste Methode benutzt haben, trug die Kapillare eine Quecksilbersäule von 750 mm, resp. 640 mm Höhe, während meine Kapillare nur 270 mm trug. Andrerseits waren bei meinem Elektrometer die Verschiebungen des Meniskus genügend gross, eine Verschiebung um einen Teilstrich der Mikrometerteilung entsprach ungefähr einer elektromotorischen Kraft von 0,0004 Volt. Da ich noch Verschiebungen um einen halben Teilstrich scharf beobachten konnte, so wurden die elektromotorischen Kräfte auf etwa 0,0002 Volt genau abgelesen, was für die vorliegenden Zwecke vollkommen genügte.

Nach der Methode der Kompensationsdrucke habe ich nur einige Kontrollversuche angestellt, die Überein-

stimmung mit den Messungen von Hrn. Lippmann und Hrn. Lindeck ergaben.

Die Aichung des Elektrometers geschah in folgender Weise. Mittelst eines hohen Daniell, dessen elektromotorische Kraft während der Beobachtung gut konstant blieb, wurden zunächst die Verschiebungen des Meniskus auf Teile eines hohen Daniell zurückgeführt. Sodann wurde ein gewöhnlicher Daniell, dessen elektromotorische Kraft während der kurzen Zeit der Beobachtung konstant war, abwechselnd verglichen mit einem Torsionsgalvanometer und — zu bestimmten Teilen mittelst passender Abzweigung von einem eingelegten Widerstande — mit dem Kapillarelektrometer. Das durch das Silbervoltameter kontrollierte Torsionsgalvanometer war genau auf 0,001 Volt. Auf diese Weise waren einzelne Verschiebungen des Meniskus in Volt ausgedrückt. Und da sämtliche Verschiebungen vorher in Teilen eines hohen Daniell ausgedrückt waren, so war die Umrechnung auf Volt leicht.

Die Aichung des Elektrometers wurde während der Untersuchung auf dieselbe Weise noch zweimal wiederholt. Änderungen haben sich indessen durchaus nicht ergeben. Es war nur genau darauf zu achten, dass stets derselbe Nullpunkt, von dem aus die Verschiebungen gemessen wurden, beibehalten wurde.

Im folgenden teile ich meine sämtlichen Messungen mit. Zunächst für $c_1 = c_2$, worauf sich die Formel (3) bezieht, sodann für $\frac{c_2}{c_1} \gtrless \sqrt{\frac{u_1}{u_2}}$, wofür die Formeln (4) und (5) gelten.

Es ergab sich gewöhnlich, dass die elektromotorische Kraft der Kette von dem Werte, den sie kurz nach dem Zusammensetzen der Ketten hatte, an wuchs, bis sie

einen Wert erhielt, wo sie längere Zeit stationär blieb. Später nahm sie — wohl infolge der fortschreitenden Diffusion — wieder ab. Bei den folgenden Angaben sind Anfangswert und stationärer Wert untereinander angegeben und durch eine Parenthese { verbunden. Zur Erklärung dieses Umstandes citiere ich einen Satz von Hrn. Nernst, a. a. O. p. 158: „Der kurz nach der Zusammenstellung des Elementes erhaltene Wert war stets besonders unsicher, wie wenn es einiger Zeit bedurfte, bis der elektrische Gleichgewichtszustand sich hergestellt hat.“ Die theoretische Berechnung der elektromotorischen Kraft fusst auf der Annahme, dass dieser Gleichgewichtszustand vorhanden ist. Danach wäre also von den beiden untereinander angegebenen Werten der elektromotorischen Kraft einer Kette der untere mit dem theoretisch berechneten Werte behufs Prüfung der Theorie zu vergleichen.

Ferner bemerke ich, dass ich auch kleinere Teile als einen halben Skalenteil abgeschätzt und demgemäss die entsprechenden elektromotorischen Kräfte angegeben habe. Insbesondere habe ich nur dann die elektromotorische Kraft gleich Null angegeben, wenn auch nicht der kleinste sichtbare Ruck des Meniskus vorhanden war.

Wo frühere Messungen vorlagen, habe ich dieselben zum Vergleiche daneben gestellt.

Die Messungen wurden bei der Temperatur 17° C. bis 20° C. ausgeführt.

Für $c_1 = c_2$ wurden zur Feststellung jeder Zahl je sechs Ketten zusammengesetzt, für $\begin{matrix} c_2 > \\ c_1 < \end{matrix} \Big/ \frac{u_1}{u_2}$ je drei Ketten.

I. $c_1 = c_2$.

1. HCl, NaCl.

$u_1 = 272$, $u_2 = 32$, $v = 54$.

E. K. berechnet 0,0334 Volt, beobachtet:

$c_1 = c_2 = \frac{1}{10}$ normal	$c_1 = c_2 = \frac{1}{50}$ normal
E. K. = 0,0325 Volt	E. K. = 0,0325 Volt
0,0335	0,0333
0,0335	0,0331
0,0339	0,0333
0,0327	0,0335
0,0333	0,0339
0,0335	0,0333
0,0337	0,0339
0,0327	0,0327
0,0335	0,0333
0,0329	0,0323
0,0335	0,0335

Hr. Nernst fand für $c_1 = c_2 = \frac{1}{10}$ normal E. K. = 0,035 (interpoliert, vergl. Planck, Wied. Ann. *40*, p. 575, Anm. 1890).
Hr. Negbaur desgl. E. K. = 0,0333.

2. HCl, KCl.

$u_1 = 272$, $u_2 = 52$, $v = 54$.

E. K. berechnet 0,0282 Volt, beobachtet:

$c_1 = c_2 = \frac{1}{10}$ normal	$c_1 = c_2 = \frac{1}{50}$ normal
E. K. = 0,0272 Volt	E. K. = 0,0272 Volt
0,0280	0,0278
0,0284	0,0276
	0,0282
0,0280	0,0278
0,0288	
0,0280	0,0276
0,0284	0,0280
0,0274	0,0278
0,0280	0,0284
0,0276	0,0280
0,0282	

Hr. Nernst fand für $c_1 = c_2 = \frac{1}{10}$ normal E. K. = 0,0285 (interpoliert). Hr. Negbaur desgl. E. K. = 0,0280.

3. *HCl, LiCl.*

$u_1 = 272$, $u_2 = 24$, $v = 54$.

E. K. berechnet 0,0358 Volt, beobachtet:

$c_1 = c_2 = \frac{1}{10}$ normal	$c_1 = c_2 = \frac{1}{50}$ normal
E. K. = 0,0354 Volt	E. K. = 0,0346 Volt
0,0360	0,0354
0,0348	0,0354
0,0362	
0,0356	0,0352
0,0360	0,0356
0,0354	0,0350
0,0362	0,0356
0,0358	0,0354
0,0362	0,0360
0,0356	0,0348
0,0362	0,0356

Hr. Nernst fand für $c_1 = c_2 = \frac{1}{10}$ normal E. K. = 0,040 (interpoliert).

Hr. Negbaur desgl. E. K. = 0,0358.

4. *KCl, NaCl.*

$u_1 = 52$, $u_2 = 32$, $v = 54$.

E. K. berechnet 0,0052 Volt, beobachtet:

$c_1 = c_2 = \frac{1}{10}$ normal	$c_1 = c_2 = \frac{1}{50}$ normal
E. K. = 0,0049 Volt	E. K. = 0,0051 Volt
0,0051	0,0053
0,0053	0,0051
0,0055	0,0053
0,0053	0,0053
	0,0055
0,0053	0,0053
0,0055	
0,0043	0,0051
0,0049	0,0053
0,0049	0,0049
0,0053	0,0051

Hr. Nernst fand für $c_1 = c_2 = \frac{1}{10}$ normal E. K. = 0,0040.

Hr. Negbaur desgl. E. K. = 0,0050.

5. *KCl, LiCl.*

$u_1 = 52$, $u_2 = 24$, $v = 54$.

E. K. berechnet 0,0077 Volt, beobachtet:

$c_1 = c_2 = \frac{1}{10}$ normal	$c_1 = c_2 = \frac{1}{50}$ normal
E. K. = 0,0074 Volt	E. K. = 0,0076 Volt
0,0076	0,0078
0,0078	0,0076
0,0074	0,0074
0,0076	
	0,0076
	0,0080
0,0078	0,0076
0,0084	
0,0074	0,0074
	0,0076

Hr. Nernst fand für $c_1 = c_2 = \frac{1}{10}$ normal E. K. = 0,0069.

Hr. Negbaur desgl. E. K. = 0,0075.

6. *NaCl, LiCl.*

$u_1 = 32$, $u_2 = 24$, $v = 54$.

E. K. berechnet 0,0024 Volt, beobachtet:

$c_1 = c_2 = \frac{1}{10}$ normal	$c_1 = c_2 = \frac{1}{50}$ normal
E. K. = 0,0024 Volt	E. K. = 0,0024
0,0026	0,0026
0,0024	0,0024
0,0026	
	0,0024
	0,0026
0,0024	0,0024
0,0026	
0,0026	0,0024
0,0024	0,0026

Hr. Nernst fand für $c_1 = c_2 = \frac{1}{10}$ normal E. K. = 0,0027.

Hr. Negbaur desgl. E. K. = 0,0024.

II. $\frac{c_2}{c_1} \gtrless \sqrt{\frac{u_1}{u_2}}$.

1. *HCl, NaCl.*

$$\sqrt{\frac{u_1}{u_2}} = \sqrt{\frac{272}{32}} = 2{,}92.$$

c_1	c_2	$\frac{c_2}{c_1}$	E. K. berechnet	E. K. beobachtet
0,0305	0,1	3,27	— 0,0036 Volt	— 0,0035 Volt 0,0037 — 0,0033 0,0037 — 0,0035 0,0041
0,034	0,1	2,94	— 0,0003 Volt	— 0,0006 Volt — 0,0004 Volt — 0,0006 Volt
0,043	0,1	2,33	+ 0,0060 Volt	+ 0,0061 Volt 0,0065 + 0,0067 + 0,0063 0,0067

2. *HCl, KCl.*

$$\sqrt{\frac{u_1}{u_2}} = \sqrt{\frac{272}{52}} = 2{,}287.$$

c_1	c_2	$\frac{c_2}{c_1}$	E. K. berechnet	E. K. beobachtet
0,041	0,1	2,43	— 0,0021 Volt	— 0,0015 Volt 0,0017 — 0,0017 0,0019 — 0,0019 0,0021
0,0437	0,1	2,29	0	0 Volt — 0,0002 + 0,0001
0,0462	0,1	2,16	+ 0,0019 Volt	+ 0,0017 Volt 0,0019 + 0,0019 + 0,0021

3. *HCl, LiCl.*

$$\sqrt{\frac{u_1}{u_2}} = \sqrt{\frac{272}{24}} = 3{,}367.$$

c_1	c_2	$\frac{c_2}{c_1}$	E. K. berechnet	E. K. beobachtet
0,028	0,1	3,57	— 0,0016 Volt	— 0,0009 Volt — 0,0011 — {0,0009 {0,0011
0,030	0,1	3,33	+ 0,0003 Volt	— 0,0001 Volt 0 + 0,00015 Volt
0,031	0,1	3,22	+ 0,0012 Volt	+ {0,0011 Volt {0,0013 + {0,0009 {0,0011 + 0,0013

4. *KCl, NaCl.*

$$\sqrt{\frac{u_1}{u_2}} = \sqrt{\frac{52}{32}} = 1{,}275.$$

c_1	c_2	$\frac{c_2}{c_1}$	E. K. berechnet	E. K. beobachtet
0,072	0,1	1,39	— 0,0018 Volt	— {0,0013 Volt {0,0015 — 0,0017 — {0,0015 {0,0017
0,078	0,1	1,28	0	0 0 — 0,0001 Volt
0,1 resp. 0,2	0,1 resp. 0,2	1	+ 0,0052 (ber. nach (3))	Mittelwert aus Tab. I, 4 + {0,0050 Volt {0,0053 resp. + {0,0051 {0,0053

5. *KCl, LiCl.*

$$\sqrt{\frac{u_1}{u_2}} = \sqrt{\frac{52}{24}} = 1{,}472.$$

c_1	c_2	$\frac{c_2}{c_1}$	E. K. berechnet	E. K. beobachtet
0,061	0,1	1,64	— 0,0023 Volt	— {0,0019 Volt / 0,0021 — 0,0019 — {0,0017 / 0,0021
0,068	0,1	1,47	0	— 0,0002 Volt — 0,0001 0
0,1 resp. 0,02	0,1 resp. 0,02	1	+ 0,0077 Volt (ber. nach (3))	Mittelwert aus I, 5 + {0,0076 Volt / 0,0077 resp. + {0,0075 / 0,0077

6. *NaCl, LiCl.*

$$\sqrt{\frac{u_1}{u_2}} = \sqrt{\frac{32}{24}} = 1{,}155.$$

c_1	c_2	$\frac{c_2}{c_1}$	E. K. berechnet	E. K. beobachtet
0,08	0,1	1,25	— 0,0014 Volt	— 0,0013 Volt — {0,0011 / 0,0013 — 0,0013
0,087	0,1	1,15	0	+ 0,0001 Volt + 0,00005 0
0,1 resp. 0,02	0,1 resp. 0,02	1	+ 0,0024 Volt (ber. nach (3))	Mittelwert aus Tab. I, 6 + {0,0025 Volt / 0,0026 resp. + {0,0024 Volt / 0,0025

Ich betrachte diese Messungen als eine Bestätigung der theoretischen Formeln. Durch die unter sich und mit der Theorie ausnahmslos übereinstimmenden Messungen von Hrn. Nernst, Hrn. Negbaur und mir erachte ich die Berechtigung für erwiesen, die elektrischen Vorgänge in verdünnten nicht homogenen Lösungen binärer Elektrolyte als reine, durch das Zusammenwirken der elektrischen und osmotischen Kräfte hervorgerufene Bewegungserscheinungen der Ionen zu betrachten und zu berechnen.

II. Der Gleichgewichtszustand einer elektrostatisch geladenen unendlich verdünnten Lösung eines binären Elektrolyten.

Die Voraussetzung, die man der Behandlung des elektrischen Gleichgewichts in einem elektrostatisch geladenen Leiter gewöhnlich zu Grunde legt, ist die, dass in einem solchen eben nur die elektrischen Kräfte wirken. Dann ist deren Potentialfunktion φ im ganzen Leiter konstant und wegen der Beziehung von φ zur räumlichen Dichte k der freien Elektricität

$$K \Delta \varphi = -4 \pi k \text{ [1)]}$$

ist dann im ganzen Innern des Leiters $k = 0$, die freie Elektricität muss demnach auf der Oberfläche des Leiters in Form einer Flächenschicht ausgebreitet gedacht werden.

Man nimmt an, dass dies nicht streng richtig ist, dass vielmehr die freie Elektricität in einer räumlichen Schicht von unwahrnehmbarer Dicke an der Oberfläche enthalten ist. Man muss dann aber, damit Gleichgewicht möglich sei, annehmen, dass ausser den elektrischen noch andere Kräfte wirken. Man denkt sich, dass diese Zusatzkräfte von den wägbaren Teilen des Leiters und des angrenzenden Isolators herrühren, und dass sie nur in unendlich kleinen Entfernungen wirksam sind, wie die Kapillarkräfte. In merkbarer Entfernung von der

[1)] K ist die Dielektricitätskonstante.

Oberfläche verschwindet ihr Einfluss und es sind allein die elektrischen Kräfte zu berücksichtigen[2]).

Streng ist diese Anschauung bisher nicht verfolgt worden; das war überhaupt unmöglich, weil man über jene Zusatzkräfte gar nichts weiss.

Für einen speciellen Fall erscheint aber die konsequente Durchführung dieser Anschauung gegenwärtig möglich, nämlich für eine verdünnte Lösung eines Elektrolyten. Und zwar von dem Princip aus, dass alle in einer solchen Lösung stattfindenden elektrischen Vorgänge aufgefasst werden können als Bewegungserscheinungen der Ionen, hervorgerufen durch das Zusammenwirken der elektrischen und der osmotischen Kräfte. Durch diese beiden Arten Kräfte muss auch der Gleichgewichtszustand in einer elektrostatisch geladenen Lösung bestimmt sein.

Eine positive, resp. negative Ladung einer Lösung ist nach diesem Schema bedingt durch einen Überschuss der Zahl der positiven Ionen über die der negativen, resp. der Zahl der negativen Ionen über die der positiven. Wie man experimentell eine Lösung laden könnte, soll hier nicht erörtert werden[3]). Ich beschränke mich darauf, unter konsequenter Durchführung des ausgesprochenen Princips den Gleichgewichtszustand einer elektrostatisch geladenen unendlich verdünnten Lösung eines binären Elektrolyten theoretisch zu behandeln.

Gegeben sei ein beliebiger Raum, gefüllt mit einer unendlich verdünnten wässerigen Lösung eines binären Elektrolyten. Der Raum sei begrenzt durch eine halb-

[2]) Vergl. Kirchhoff, Vorles. über math. Phys. III. Elektr. u. Magnet. Herausgeg. v. Planck p. 19, 1891.

[3]) Vergl. Ostwald und Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. Bd. *3*, p. 120, 1889.

durchlässige Membran, durchlässig für Wasser, nicht durchlässig für die Ionen. Ausserhalb des Raumes sei reines Wasser.

Von aussen sollen auf die Lösung keine Kräfte wirken. Dann ist die Lösung elektrisch isoliert.

Welche Bedingungen müssen nun für die Potentialfunktion der freien Elektricität und für die Koncentrationen der Ionenarten erfüllt sein, damit Gleichgewicht herrscht, d. h. keine Wanderung von Ionen stattfindet?

Es seien[4]) c_1 resp. c_2 die Koncentrationen der positiven, resp. negativen Ionart an der Stelle x y z, dann sind die osmotischen Drucke der positiven, resp. negativen Ionart dort gleich Rc_1, resp. Rc_2, wo R[5]) den osmotischen Druck eines gr Ions im Volumen 1 bezeichnet, eine von der Natur des Ions unabhängige Konstante. Nun wirkt auf die im Volumen $d\tau$ enthaltenen $c_1 d\tau$ positiven Ionen die osmotische Kraft in irgend einer beliebig angenommenen Richtung ν mit der Komponente

$$- R \frac{\partial c_1}{\partial \nu} d\tau,$$

ferner die elektrische Kraft in derselben Richtung mit der Komponente

$$- \frac{\partial \varphi}{\partial \nu} \varepsilon c_1 d\tau,$$

wenn φ die Potentialfunktion der gesamten freien Elek-

[4]) Der Ausgangspunkt der folgenden Betrachtungen ist der Sache nach vollkommen identisch mit dem von Hrn. Planck benutzten. Wied. Ann. *39*, p. 163, 1890. Formell ist ein doppelter Unterschied. Erstens benutze ich statt der osmot. Drucke der Ionen als Variable deren Koncentrationen, zweitens gebrauche ich das elektrostatische Masssystem statt des elektromagnetischen.

[5]) $R = [C^2 S^{-2} H]$. Über die Bedeutung des Dimensionszeichens H vergl. Planck, a. a. O. p. 164, Anm. c_1 und $c_2 = [C^{-3} GH^{-1}]$.

tricitäten, ε die elektrische Ladung eines positiven Ions bezeichnet[6]). Also ist die auf ein positives Ion in der Richtung ν wirkende Gesamtkraft gleich

$$-\frac{R}{c_1}\frac{\partial c_1}{\partial \nu} - \varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial \nu}.$$

Die auf ein negatives Ion in derselben Richtung wirkende Gesamtkraft ist gleich

$$-\frac{R}{c_2}\frac{\partial c_2}{\partial \nu} + \varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial \nu}.$$

Damit Gleichgewicht herrscht, ist notwendig und hinreichend, dass an jeder Stelle der Lösung für jede Richtung die auf die positiven und die auf die negativen Ionen wirkende Gesamtkraft Null ist, also

$$\frac{1}{c_1}\frac{\partial c_1}{\partial \nu} = -\frac{\varepsilon}{R}\frac{\partial \varphi}{\partial \nu},$$

$$\frac{1}{c_2}\frac{\partial c_2}{\partial \nu} = +\frac{\varepsilon}{R}\frac{\partial \varphi}{\partial \nu},$$

oder, wenn man integriert,

$$c_1 = m\, e^{-\frac{\varepsilon}{R}\varphi},$$

$$c_2 = n\, e^{+\frac{\varepsilon}{R}\varphi},$$

wo m und n zwei positive Konstante sind. Die Potentialfunktion φ ist in einer gegebenen Lösung eindeutig bestimmt bis auf eine willkürliche additive Konstante[7]). Über diese willkürliche additive Konstante verfüge ich

---

[6]) $\varphi = \left[C^{\frac{1}{2}} G^{\frac{1}{2}} S^{-1}\right]$, $\varepsilon = \left[C^{\frac{3}{2}} G^{-\frac{1}{2}} S^{-1} H\right]$.

[7]) Planck, a. a. O. § 3.

nun so, dass die Koefficienten m und n der Exponentialausdrücke gleich werden. Den neuen, den beiden Exponentialausdrücken gemeinsamen Koefficienten nenne ich c, c ist ebenfalls wesentlich positiv[8]). Die Bedingung des Gleichgewichts spricht sich dann in folgenden beiden Gleichungen aus:

$$\left.\begin{aligned} c_1 &= c\, e^{-\frac{\varepsilon}{R}\varphi}, \\ c_2 &= c\, e^{+\frac{\varepsilon}{R}\varphi}, \end{aligned}\right| \qquad (1)$$

wozu noch die identische Gleichung kommt, die zwischen der Potentialfunktion φ und der Raumdichte ε $(c_1 - c_2)$ der freien Elektricität besteht

$$K\,\Delta\varphi = -4\pi\varepsilon\,(c_1 - c_2), \qquad (2)$$

wo K die Dielektricitätskonstante des Wassers bedeutet[9]).

Die Potentialfunktion φ der freien Elektricität ist also in einer im Gleichgewicht befindlichen Lösung bestimmt durch die partielle Differentialgleichung

$$K\,\Delta\varphi = -4\pi c\varepsilon\left(e^{-\frac{\varepsilon}{R}\varphi} - e^{+\frac{\varepsilon}{R}\varphi}\right). \qquad (3)$$

Um eine allgemeine Übersicht zu gewinnen, ist es nunmehr zweckmässig, die zur elektrischen Kraft gehörigen Niveauflächen und Kraftlinien zu betrachten.

Eine Niveaufläche ist charakterisiert durch die Eigenschaft $\varphi = \text{const.}$ Nach (1) ist jede Niveaufläche zugleich auch eine Fläche gleicher Koncentration c_1 für die positiven Ionen, desgl. c_2 für die negativen Ionen,

[8]) $c = \left[C^{-3}GH^{-1}\right]$ von derselben Dimension wie c_1 und c_2.

[9]) K = [Zahl].

also auch eine Fläche gleicher Raumdichte $\varepsilon(c_1 - c_2)$ der freien Elektricität.

Senkrecht zu den Niveauflächen verlaufen die Kraftlinien. Sie gehen von grösseren Werten φ zu kleineren. Für jeden Punkt in der Lösung giebt die Richtung der durch ihn verlaufenden Kraftlinie die Richtung der dort wirkenden elektrischen Kraft an, während die osmotische Kraft die entgegengesetzte Richtung hat. Dass diese beiden Kräfte ihrem absoluten Betrage nach gleich sind (was der Inhalt der Gleichungen (1) ist), ist die Bedingung des Gleichgewichtes im Innern der Lösung.

Die an der Grenzfläche zu erfüllende Bedingung ist die, dass die von den Ionen auf die Grenzfläche ausgeübte Kraft und der Widerstand der Grenzfläche gleich und entgegengesetzt sind. Da nun für jeden Punkt der Grenzfläche die Richtung der von den Ionen ausgeübten Kraft senkrecht zu der durch ihn verlaufenden Niveaufläche wirkt und da der Widerstand der Grenzfläche stets senkrecht zu ihr wirkt, so muss die Grenzfläche eine Niveaufläche sein.

Zeichnet man nun das System sämtlicher Niveauflächen, indem man in $\varphi = \text{const.}$ der Konstanten alle möglichen Werte giebt, so müssen sich, wenn man von der Grenzfläche aus ins Innere der Lösung hineingeht, die Niveauflächen allmählich um einen singulären Punkt 0 zusammenschnüren, da nicht eine Niveaufläche eine andere schneiden kann. Er bildet für sich eine Niveaufläche und ist dadurch charakterisiert, dass für ihn φ ein Maximum oder Minimum, also $\frac{\partial \varphi}{\partial \nu}$ für jede Richtung ν gleich Null ist. Geht man von 0 aus auf einer Kraftlinie nach der Grenzfläche, so erleidet an keinem Punkte einer der in Richtung der Kraftlinie genommenen Differentialquotienten $\frac{\partial \varphi}{\partial \nu}, \frac{\partial c_1}{\partial \nu}, \frac{\partial c_2}{\partial \nu}$ einen Zeichenwechsel.

Die Funktion φ nimmt also dabei entweder immer ab oder immer zu, entsprechend nach (1) c_1 zu oder ab, c_2 ab oder zu, $c_1 - c_2$ zu oder ab.

Grenzt man nun auf der Grenzfläche ein beliebiges Flächenelement ω ab und legt durch alle Punkte der Grenzlinie von ω die Kraftlinien, so treffen alle diese in 0 zusammen. Dann lässt sich das Raumintegral

$$\int \varepsilon(c_1 - c_2)\,d\tau = -\frac{K}{4\pi}\int \Delta\varphi\,d\tau,$$

erstreckt über die aus der Lösung abgegrenzte Kraftröhre, verwandeln in das Flächenintegral

$$+\frac{K}{4\pi}\int \frac{\partial\varphi}{\partial n}\,ds,$$

erstreckt über die Oberfläche der Kraftröhre, wenn n die nach Innen gerichtete Normale an jeder Stelle der Grenzfläche ist. Nun ist $\frac{\partial\varphi}{\partial n}$ gleich Null in allen Punkten der Grenzfläche der Kraftröhre, ausser in den Punkten des Elementes ω der Grenzfläche der Lösung und da hat es einen bestimmten Wert $\left(\frac{\partial\varphi}{\partial n}\right)_\omega$. Es ist somit

$$\int \varepsilon(c_1 - c_2)\,d\tau = \frac{K}{4\pi}\,\omega\left(\frac{\partial\varphi}{\partial n}\right)_\omega.$$

Nun sind zwei Fälle zu unterscheiden:

Ist die Lösung positiv geladen, so ist $c_1 > c_2$ in der ganzen Kraftröhre, also das Integral und somit auch $\left(\frac{\partial\varphi}{\partial n}\right)_\omega$ an der Grenzfläche der Lösung positiv. Der in Richtung der Kraftlinie[10]) genommene Differentialquotient

[10]) Die hier von der Grenzfläche nach dem singulären Punkte 0 hin verlaufend zu denken ist, weil n in $\left(\frac{\partial\varphi}{\partial n}\right)_\omega$ die nach Innen errichtete Normale der Grenzfläche der Lösung bedeutet.

$\frac{\partial \varphi}{\partial n}$ ist also in der ganzen Lösung positiv, im singulären Punkte 0 ist er ein Minimum, nämlich Null. Somit nimmt φ von der Grenzfläche nach dem singulären Punkte 0 hin zu und hat in 0 ein Maximum, ebenso c_2, während c_1 und $\varepsilon(c_1 - c_2)$ in derselben Richtung abnehmen und in 0 ein Minimum haben.

Ist die Lösung negativ geladen, also $c_1 < c_2$, so ist bei gleicher Bedeutung wie eben $\frac{\partial \varphi}{\partial n}$ in der ganzen Lösung negativ und in 0 ein Maximum, nämlich Null. In der bezeichneten Richtung nehmen φ und c_2 ab, c_1 und $\varepsilon(c_1 - c_2)$ zu. In 0 haben φ und c_2 ein Minimum, c_1 und $\varepsilon(c_1 - c_2)$ ein Maximum.

Die Raumdichte der freien Elektricität hat also ihrem absoluten Betrage nach in beiden Fällen in 0 ein Minimum und nimmt von 0 nach der Grenzfläche stetig zu.

Zur specielleren Untersuchung der im allgemeinen gezeichneten Verhältnisse ist nun die Integration der Differentialgleichung (3) notwendig. Ich stelle im folgenden eine partikuläre Lösung für φ auf.

Die Grenzfläche sei eine Kugel vom Radius r_1. Dann hängt die Potentialfunktion φ nur ab von der Entfernung r vom Mittelpunkte und genügt der Gleichung

$$\frac{d^2\varphi}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d\varphi}{dr} + \frac{4\pi c}{K}\varepsilon\left(e^{-\frac{\varepsilon}{R}\varphi} - e^{+\frac{\varepsilon}{R}\varphi}\right) = 0. \quad (4)$$

Die Niveauflächen sind lauter koncentrische Kugeln, die Kraftlinien deren Radien.

Die Kugel sei auf ein gegebenes Potential φ_1 elektrostatisch geladen. Das heisst: die Differenz der Werte

des Potentials an der Oberfläche der Kugel ($r = r_1$) und im Unendlichen soll φ_1 sein,

$$\varphi_1 = \varphi(r_1) - \varphi(\infty).$$

Nun genügt φ ausserhalb der Lösung, d. h. für $r_1 \leqq r \leqq \infty$ der Gleichung

$$\Delta\varphi = 0.$$

Eine bekannte partikuläre Lösung, die gerade unseren Fall erschöpft, ist

$$\varphi = \frac{a}{r} + b,$$

wo a und b zwei Konstante sind[11]).

Es ist also

$$\varphi_1 = \left(\frac{a}{r_1} + b\right) - b = \frac{a}{r_1},$$

demnach

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial r}\right)_{r=r_1} = -\frac{a}{r_1^2} = -\frac{\varphi_1}{r_1}.$$

Nun suche ich für das Innere der Kugel ($r \leqq r_1$) eine Lösung von (4). Ich benutze eine Methode, die ganz analog der ist, die Kirchhoff bei der Berechnung der Verteilung der Elektricität auf zwei Kondensatorplatten angewandt hat[12]).

Ich unterscheide zwei Teile der Kugel, indem ich mit einem Radius $r_2 < r_1$ eine koncentrische Kugel beschreibe. In den beiden Teilen, nämlich der Kugel mit dem Radius r_2 und der übrigbleibenden Kugelschicht, stelle ich φ durch verschiedene Ausdrücke dar; an ihrer gemeinsamen Grenze $r = r_2$ müssen diese Aus-

[11]) $a = \left[C^{\frac{3}{2}} G^{\frac{1}{2}} S^{-1}\right]$, $b = \left[C^{\frac{1}{2}} G^{\frac{1}{2}} S^{-1}\right]$.

[12]) Vorlesungen über Elektricität und Magnetismus, von Gustav Kirchhoff, herausgeg. von Planck, p. 93, Leipzig 1891.

drücke und ihre Differentialquotienten gleiche Werte haben.

In der Kugel mit dem Radius r_2 setze ich

$$\varphi = \text{const.},$$

was offenbar eine Lösung von (4) ist, wenn für $r \leq r_2$

$$e^{-\frac{\varepsilon}{R}\varphi} = e^{+\frac{\varepsilon}{R}\varphi},$$

also

$$\varphi = 0$$

gesetzt wird[13]). Nach (1) ist dann

$$c_1 = c_2 = c,$$

c ist also die gleichmässige Koncentration der positiven wie der negativen Ionen in der Kugel mit dem Radius r_2.

In der übrigbleibenden Kugelschicht ($r_2 \leq r \leq r_1$) muss nun eine solche Lösung φ der Differentialgleichung (4) aufgestellt werden, dass sie für $r = r_2$ mit ihrem ersten Differentialquotienten stetig in die soeben für $r < r_2$ aufgestellte Lösung übergeht, und dass sie ferner für $r = r_1$ mit ihrem ersten Differentialquotienten stetig in die auf S. 40 aufgestellte Lösung für den äusseren Raum übergeht. Es muss also sein für $r = r_2$

$$\left.\begin{aligned} \varphi &= 0, \\ \frac{d\varphi}{dr} &= 0, \end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

ferner für $r = r_1$

$$\left.\begin{aligned} \varphi &= \varphi_1 + b, \\ \frac{d\varphi}{dr} &= -\frac{\varphi_1}{r_1}, \end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

wo φ_1 und r_1 gegeben sind.

[13]) Dass φ hier gleich Null zu setzen ist, ist die Folge davon, dass oben (S. 35) über den absoluten Wert der Potentialfunktion verfügt ist.

Hat man demgemäss φ für die Kugelschicht $(r_2 \leq r \leq r_1)$ bestimmt, so sind auch die beiden Konstanten a und b, die die Potentialfunktion im äusseren Raume bestimmen, eindeutig bestimmt durch die Gleichungen

$$\varphi(r_1) = \frac{a}{r_1} + b,$$

$$\left(\frac{d\varphi}{dr}\right)_{r=r_1} = -\frac{a}{r_1^2}.$$

Um nun für die Kugelschicht $r_2 \leq r \leq r_1$ die Potentialfunktion φ zu finden, nehme ich an, dass für dies Gebiet in der Gleichung (4) das Glied $\frac{2}{r}\frac{d\varphi}{dr}$ vernachlässigt werden darf gegen das Glied $\frac{d^2\varphi}{dr^2}$. Ich werde zeigen, dass man von dieser Annahme aus zu einer partikulären Lösung von (4) für $r_2 \leq r \leq r_1$ kommt, die allen gegebenen Forderungen streng entspricht, wenn nur r_2 sowohl wie $r_1 - r_2$ gross sind gegen eine bestimmte Länge

$$\frac{1}{\varepsilon}\sqrt{\frac{K}{2\pi c}}R \quad ^{14}).$$

Nun führe ich für $r_2 \leq r \leq r_1$ statt r als unabhängige Variable die Entfernung $x = r_1 - r$ des gerade betrachteten Punktes von der äusseren Kugelfläche (Radius r_1) ein, dann nimmt Gl. (4) die Form an

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{4\pi c}{K}\varepsilon\left(e^{-\frac{\varepsilon}{R}\varphi} - e^{+\frac{\varepsilon}{R}\varphi}\right) = 0. \quad (7)$$

Die Grenzbedingungen lauten:

[14]) S. p. 49. Über die Grössenordnung dieses Wertes s. p. 51, Anm. 16.

für $x = r_1 - r_2$ muss

$$\varphi = 0, \quad \frac{d\varphi}{dx} = 0, \tag{8}$$

und für $x = 0$ muss

$$\varphi = \varphi_1 + b, \quad \frac{d\varphi}{dx} = + \frac{\varphi_1}{r_1} \tag{9}$$

sein.

Gl. (7) lässt sich nun in folgender Form schreiben

$$\frac{d\varphi}{dx} \cdot d\left(\frac{d\varphi}{dx}\right) = - \frac{4\pi c}{K} \varepsilon \left(e^{-\frac{\varepsilon}{R}\varphi} - e^{+\frac{\varepsilon}{R}\varphi}\right) d\varphi,$$

also ist

$$\frac{1}{2}\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 = + \frac{4\pi c}{K} R \left(e^{-\frac{\varepsilon}{R}\varphi} + e^{+\frac{\varepsilon}{R}\varphi}\right) + \text{const.}$$

Da für $x = r_1 - r_2$ nach (8) φ und $\frac{d\varphi}{dx}$ Null sind, so ist die Integrationskonstante gleich $- \frac{8\pi c}{K} R$ zu setzen und wir haben die Gleichung

$$\sqrt{\frac{8\pi c}{K}} R \, dx = \frac{d\varphi}{\sqrt{e^{-\frac{\varepsilon}{R}\varphi} - 2 + e^{+\frac{\varepsilon}{R}\varphi}}}$$

$$= \frac{d\varphi}{\sqrt{e^{-\frac{\varepsilon}{R}\varphi}\left\{1 - 2e^{+\frac{\varepsilon}{R}\varphi} + e^{+\frac{2\varepsilon}{R}\varphi}\right\}}} .$$

Nach den Ausführungen auf S. 38 ist bei positiver, resp. negativer Ladung der Lösung $\frac{d\varphi}{dx}$ positiv, resp. negativ, φ negativ, resp. positiv, also $1 - e^{+\frac{\varepsilon}{R}\varphi}$

positiv, resp. negativ. Es haben also immer $\frac{d\varphi}{dx}$ und $1 - e^{+\frac{\varepsilon}{R}\varphi}$ dasselbe Vorzeichen. Daher ist die letzte Gleichung in folgender Form zu schreiben

$$\sqrt{\frac{8\pi c}{K}} R\, dx = \frac{d\varphi}{\sqrt{e^{-\frac{\varepsilon}{R}\varphi} \cdot \left\{1 - e^{+\frac{\varepsilon}{R}\varphi}\right\}}},$$

wo die Wurzeln mit dem positiven Vorzeichen zu versehen sind, oder, wenn man statt der Potentialfunktion φ die Koncentration c_1 der positiven Ionen mittelst der Substitution

$$c_1 = c\, e^{-\frac{\varepsilon}{R}\varphi}$$

als Integrationsvariable einführt,

$$-\varepsilon \sqrt{\frac{8\pi}{KR}}\, dx = \frac{dc_1}{(c_1 - c)\sqrt{c_1}},$$

woraus durch Integration folgt

$$-\varepsilon \sqrt{\frac{8\pi c}{KR}}\, [x] = \left[\log \frac{+(\sqrt{c_1} - \sqrt{c})}{\sqrt{c_1} + \sqrt{c}}\right].$$

Im Zähler rechts ist das positive, resp. negative Vorzeichen bei positiver, resp. negativer Ladung zu wählen: dann ist der Wert des Zählers positiv.

Die Grenzen der Integration wähle ich so: die untere Grenze ist $x = 0$, der entsprechende Wert für c_1 ist nach der in (9) für $\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{x=0}$ getroffenen Festsetzung einzurichten, ich setze vorläufig $(c_1)_{x=0} = d$. Die obere Grenze sei ein beliebiger Punkt im Innern der Lösung, so dass x seine Entfernung von der Kugelfläche (Radius r_1)

angiebt; den entsprechenden Wert von c_1 bezeichne ich einfach durch c_1. Dann folgt

$$-\varepsilon\sqrt{\frac{8\pi c}{KR}}\,x = \log\left\{\frac{\sqrt{c_1}-\sqrt{c}}{\sqrt{c_1}+\sqrt{c}}\,\frac{\sqrt{d}+\sqrt{c}}{\sqrt{d}-\sqrt{c}}\right\}$$

und hieraus

$$c_1 = c\left(\frac{1+f\,e^{-g\,x}}{1-f\,e^{-g\,x}}\right)^2,$$

wo zur Abkürzung gesetzt ist[15])

$$f = \frac{\sqrt{d}-\sqrt{c}}{\sqrt{d}+\sqrt{c}}, \qquad (10)$$

$$g = \varepsilon\sqrt{\frac{8\pi c}{KR}}. \qquad (11)$$

Nun muss ich noch die Konstante d so einrichten, das $\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{x=0}$ den gegebenen Wert $\frac{\varphi_1}{r_1}$ hat. Aus der Gleichung für c_1 folgt

$$\varphi = -\frac{R}{\varepsilon}\log\frac{c_1}{c} = -\frac{2R}{\varepsilon}\log\frac{1+f\,e^{-g\,x}}{1-f\,e^{-g\,x}}$$

$$\frac{d\varphi}{dx} = +\frac{4R}{\varepsilon}\,g\,\frac{f\,e^{-g\,x}}{1-f^2\,e^{-2\,g\,x}},$$

also ist

$$\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{x=0} = \frac{\varphi_1}{r_1},$$

wenn

$$\frac{4R}{\varepsilon}\,\frac{f\,g}{1-f^2} = \varphi$$

---

[15]) $f = [\text{Zahl}]$, $g = [C^{-1}$

oder

$$d = c + \frac{K}{16\pi R}\frac{\varphi_1^2}{r_1^2} \mp \sqrt{\frac{K c}{8\pi R}\frac{\varphi_1^2}{r_1^2} + \left(\frac{K}{16\pi R}\frac{\varphi_1^2}{r_1^2}\right)^2}, \quad (12)$$

wo der Ausdruck mit dem positiven, bez. negativen Vorzeichen der Wurzel die Koncentration der im Überschuss, bez. in der Minderheit vorhandenen Ionart für $x = 0$ angiebt. Nach der obigen Definition, dass d die Koncentration der positiven Ionen für $x = 0$ sein soll, ist also in (12) das positive, bez. negative Zeichen zu wählen, je nachdem die Lösung positiv oder negativ geladen ist.

Hierdurch ist dafür gesorgt, dass die für die Kugelschicht $r_2 \leqq r \leqq r_1$ aufgestellten Ausdrücke von φ und $\frac{d\varphi}{dr}$ an der Stelle $r = r_1$ stetig übergehen in die für den äusseren Raum $r > r_1$ gültigen Ausdrücke

$$\varphi = \frac{a}{r} + b,$$

$$\frac{d\varphi}{dr} = -\frac{a}{r^2}.$$

Es erübrigt noch, die Konstanten a und b durch φ_1 und r_1 auszudrücken. Wir haben aus dem Ausdruck für $r_2 \leqq r \leqq r_1$

$$\varphi_{x=0} = -\frac{2R}{\varepsilon}\log\frac{1+f}{1-f} = -\frac{R}{\varepsilon}\log\frac{d}{c},$$

$$\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{x=0} = \frac{\varphi_1}{r_1},$$

ferner aus dem Ausdruck für $r > r_1$

$$\varphi(r_1) = \frac{a}{r_1} + b,$$

$$\left(\frac{d\varphi}{dr}\right)_{r=r_1} = -\frac{a}{r_1^2}.$$

Wegen

$$\varphi_{x=0} = \varphi(r_1)$$

und

$$\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{x=0} = -\left(\frac{d\varphi}{dr}\right)_{r=r_1}$$

folgt hieraus

$$a = \varphi_1 r_1,$$

$$b = -\varphi_1 - \frac{R}{\varepsilon} \log \frac{d}{c},$$

wo nach (12) d eine bekannte Funktion von φ_1 und r_1 ist.

Ich stelle nunmehr die gefundene Lösung übersichtlich zusammen.

Gegeben sind der Radius r_1, das Potential φ_1, auf welches die Kugel geladen ist, und die Koncentration c, die angiebt, wie gross im wesentlichen (d. h. abgesehen von der elektrischen Ladung) die Koncentration der positiven sowie der negativen Ionen ist.

Es wurden drei Teile des Raumes unterschieden und für jeden eine besondere Lösung aufgestellt.

Erstens:

Die Kugel mit dem Radius r_2. Dafür stellte ich (S. 41) die Lösung auf

$$\varphi = 0,$$

$$c_1 = c_2 = c,$$

für jedes $r \leqq r_2$.

Zweitens:

Die Kugelschicht $r_2 \leqq r \leqq r_1$. In der hierfür angegebenen Lösung ist für r als unabhängige Variable die Entfernung

$$x = r_1 - r$$

von der Kugel mit dem Radius r_1 benutzt. Zur Abkürzung sind ferner folgende Bezeichnungen eingeführt

$$d = (c_1)_{x=0} = c + \frac{K}{16\pi R}\left(\frac{\varphi_1}{r_1}\right)^2 \mp \sqrt{\frac{Kc}{8\pi R}\left(\frac{\varphi_1}{r_1}\right)^2 + \left(\frac{K}{16\pi R}\right)^2\left(\frac{\varphi_1}{r_1}\right)^4} \tag{12}$$

($\mp$, je nachdem $c_1 \leqq c_2$ ist),

$$f = \frac{\sqrt{d} - \sqrt{c}}{\sqrt{d} + \sqrt{c}}, \tag{10}$$

$$g = \varepsilon\sqrt{\frac{8\pi c}{KR}}. \tag{11}$$

Die gegebenen Grössen φ_1 und r_1 treten in der gefundenen Lösung nur in der Verbindung $\frac{\varphi_1}{r_1}$ auf; so gehen sie in d und damit in f ein, nicht in g. Die gegebene Koncentration c tritt in f und g auf. Die gefundene Lösung wird nun durch folgende Gleichungen repräsentiert:

$$\varphi = -\frac{2R}{\varepsilon}\log^e\frac{1 + f e^{-gx}}{1 - f e^{-gx}}, \tag{13}$$

$$\frac{d\varphi}{dx} = +\frac{4R}{\varepsilon}g\frac{f e^{-gx}}{1 - f^2 e^{-gx}}, \tag{14}$$

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{32\pi c\varepsilon}{K} f e^{-gx}\frac{1 + f^2 e^{-2gx}}{(1 - f^2 e^{-2gx})^2}, \tag{15}$$

$$c_1 = c\left(\frac{1+f e^{-gx}}{1-f e^{-gx}}\right)^2, \qquad (16)$$

$$c_2 = c\left(\frac{1-f e^{-gx}}{1+f e^{-gx}}\right)^2, \qquad (17)$$

$$\varepsilon(c_1 - c_2) = 8\,\varepsilon\, c\, f e^{-gx}\,\frac{1+f^2 e^{-2gx}}{(1-f^2 e^{-2gx})^2}. \qquad (18)$$

Drittens:

Der äussere Raum $r > r_1$. Hierfür gilt die Lösung

$$\varphi(r) = \frac{\varphi_1 r_1}{r} - \varphi_1 - \frac{R}{\varepsilon}\,\log\,\frac{d}{c}.$$

Nun beweise ich, dass diese Lösung in der That allen Forderungen der Aufgabe entspricht, wenn man, wie schon oben erwähnt, die Bestimmung trifft, dass sowohl r_2 als $r_1 - r_2$ gross sein sollen gegen die bestimmte Länge

$$\frac{1}{\varepsilon}\sqrt{\frac{KR}{2\pi c}}.$$

Ich betrachte zunächst die Grenzbedingungen (5) und (6).

Dass für $r = r_1$ die Gleichung (6) erfüllt ist, erhellt sofort aus den Ausführungen auf S. 46.

Damit für $r = r_2$ die Gleichungen (5) erfüllt sind, d. h. damit für $x = r_1 - r_2$ die aus (13), (14), sich ergebenden Ausdrücke φ, $\frac{d\varphi}{dx}$ Null sind, muss $e^{-g(r_1 - r_2)}$ Null werden, also $r_1 - r_2$ gross gegen

$$\frac{1}{g} = \frac{1}{\varepsilon}\sqrt{\frac{KR}{2\pi c}}$$

sein.

Ich zeige weiter, wie durch die gegebene Lösung die zu erfüllenden Differentialgleichungen befriedigt werden.

Dass für $r < r_2$ der Differentialgleichung (3)

$$\Delta\varphi + \frac{4\pi c}{K}\varepsilon\left(e^{-\frac{\varepsilon}{R}\varphi} - e^{+\frac{\varepsilon}{R}\varphi}\right) = 0$$

genügt ist, ebenso dass für $r > r_1$ der Differentialgleichung $\Delta\varphi = 0$ genügt wird, ist sofort klar.

Unter welcher Bedingung wird schliesslich für $r_2 \leqq r \leqq r_1$ der Differentialgleichung (4)

$$\frac{d^2\varphi}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d\varphi}{dr} + \frac{4\pi c}{K}\varepsilon\left(e^{-\frac{\varepsilon}{R}\varphi} - e^{+\frac{\varepsilon}{R}\varphi}\right) = 0$$

genügt? Nach ihrer Ableitung befriedigt die in den Gleichungen (13) bis (18) enthaltene Lösung die Differentialgleichung (7)

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{4\pi c}{K}\varepsilon\left(e^{-\frac{\varepsilon}{R}\varphi} - e^{+\frac{\varepsilon}{R}\varphi}\right) = 0.$$

Die Frage ist also die: unter welcher Bedingung darf man $\frac{2}{r}\frac{d\varphi}{dr}\left(= -\frac{2}{r}\frac{d\varphi}{dx}\right)$ gegen $\frac{d^2\varphi}{dr^2}\left(= \frac{d^2\varphi}{dx^2}\right)$ in dem Intervall $r_2 \leqq r \leqq r_1$ vernachlässigen?

Dann, wenn $\frac{d^2\varphi}{dr^2}$ gross gegen $\frac{2}{r}\frac{d\varphi}{dr}$ ist, oder wegen (15) und (14), wenn $r\,\frac{1 + f^2 e^{-2gx}}{1 - f^2 e^{-2gx}}$ gross gegen

$$\frac{1}{\varepsilon}\sqrt{\frac{KR}{2\pi c}}$$

ist. Nun haben in dem Intervall $r_2 < r < r_1$ sowohl r als $\frac{1 + f^2 e^{-2gx}}{1 - f^2 e^{-2gx}}$ die kleinsten Werte für r_2, nämlich

r_2 und 1. Also heisst die gesuchte Bedingung: es muss r_2 gross gegen $\frac{1}{\varepsilon}\sqrt{\frac{KR}{2\pi c}}$ sein.

Die aufgestellte Lösung ist somit unter der soeben entwickelten Bedingung streng richtig.

Ich benutze diese Lösung, um einen speciellen Fall näherungsweise numerisch zu berechnen. Streng ist die folgende Rechnung nicht, weil für eine endliche Kugel die r_2 und $r_1 - r_2$ nicht unendlich gross gegen die endliche Grösse $\frac{1}{\varepsilon}\sqrt{\frac{KR}{2\pi c}}$ gemacht werden können. Doch eignet sich die Lösung sehr gut zu einer Näherungsrechnung, weil $\frac{1}{\varepsilon}\sqrt{\frac{KR}{2\pi c}}$ für jede praktisch realisierbare Koncentration c einen sehr kleinen Wert[16]) hat.

Gegeben sei eine Kugel mit dem Radius $r_1 = 10$ cm, darin eine Lösung eines binären Elektrolyten, die im wesentlichen die Koncentration $\frac{1}{20}$ normal hat. Die Kugel sei geladen auf das elektrostatische Potential + 10. Dann ist die Koncentration der positiven und der negativen Ionen nicht genau $\frac{1}{20}$ normal, die positiven Ionen sind im Überschuss vorhanden.

Die Näherungsrechnung führe ich in folgender Weise aus:

In einer koncentrischen Kugel mit dem Radius $r_2 = 9{,}9$ cm sei $\varphi = 0$, also die Koncentration der posi-

---

[16]) Ist die Lösung bez. $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{100}$, $\frac{1}{1000}$ normal, so ist $\frac{1}{\varepsilon}\sqrt{\frac{KR}{2\pi c}}$ bez. gleich 2.10^{-7}, 6.10^{-7}, 2.10^{-6}.

tiven Ionen, ebenso wie die der negativen Ionen durchweg $\frac{1}{20}$ normal.

In der Kugelschicht $9{,}9 \leq r \leq 10$ benutze ich die in den Gleichungen (13) bis (18) aufgestellte Lösung, wobei $x = 10 - r$ ist.

Ausserhalb der Kugel $r > 10$ nehme ich die Lösung

$$\varphi = \frac{a}{r} + b.$$

Wenn die Kugel auf das elektrostatische Potential $+10$ geladen sein soll, so ist

$$\frac{\varphi_1}{r_1} = \frac{10}{10} = 1 \left[C^{-\frac{1}{2}} G^{\frac{1}{2}} S^{-1} \right]$$

zu setzen, also nach Gleichung (12) die Koncentration der positiven Ionen für $r = 10$ (oder $x = 0$)

$$d = c + \frac{K}{16\pi R} + \sqrt{\frac{Kc}{8\pi R} + \left(\frac{K}{16\pi R}\right)^2}.$$

Ferner soll in der Kugel mit dem Radius r_2 die Lösung $\frac{1}{20}$ normal sein, d. h. in 1 ccm sollen sich $\frac{1}{2} 10^{-4}$ positive und $\frac{1}{2} 10^{-4}$ negative gr Ionen befinden; es ist also

$$c = 5 . 10^{-5} [C^{-3} G H^{-1}].$$

Weiter ist nach dem Boyle, Gay-Lussac, Avogadroschen Gesetze bei 18° C.

$$R = 2{,}414 . 10^{10} [C^2 S^{-2} H],$$

nach dem Faradayschen Gesetze

$$\varepsilon = 2{,}8854 . 10^{14} \left[C^{\frac{3}{2}} G^{\frac{1}{2}} S^{-1} H \right],$$

nach Hrn. Cohn[17])

$$K = 80 \text{ [Zahl]}.$$

Daraus berechnet sich

$$d = 5{,}0081263 \cdot 10^{-5} \text{ [C}^{-3}\text{ G H}^{-1}\text{]},$$

und nach Gleichung (10) und (11)

$$f = 4{,}057 \cdot 10^{-4} \text{ [Zahl]},$$
$$g = 7{,}368 \cdot 10^{6} \text{ [C}^{-1}\text{]}.$$

Die in den Gleichungen (13) bis (18) auftretenden Konstanten, die φ für $9{,}9 \leq r \leq 10$ bestimmen, sind hiermit berechnet. Ich gebe noch die beiden Konstanten a und b an, welche φ für $r > 10$ mittelst der Gleichung

$$\varphi = \frac{a}{r} + b$$

bestimmen. Sie sind

$$a = 10^{4} \left[C^{\frac{3}{2}}\, G^{\frac{1}{2}}\, S^{-1} \right],$$

$$b = -10^{2} \left[C^{\frac{1}{2}}\, G^{\frac{1}{2}}\, S^{-1} \right].$$

Für $0 \leq r \leq 9{,}9$ ist also $\varphi = 0$, macht dann bei $r = 9{,}9$ einen endlichen Sprung zu $\varphi = -10^{-319997}$ und nimmt dann nach der Formel (13) stetig ab, bis $r = 10$, wo $\varphi = -1{,}3567 \cdot 10^{-7}$ ist. Dann nimmt es weiter stetig ab nach der Formel $\varphi = \frac{a}{r} + b$ und wird im Unendlichen gleich -10. Die Differenz der Werte von φ an der Oberfläche der Kugel und im Unendlichen ist also 10.

Das Hauptinteresse richtet sich auf die Kugelschicht $9{,}9 \leq r \leq 10$, $x = 10 - r$. In der folgenden Tabelle

[17]) Cohn, Wied. Ann. *38*, p. 42, 1889.

sind für mehrere x die nach (13), (14), (18) berechneten Werte der Potentialfunktion, der elektrischen Kraft und der Raumdichte der freien Elektricität angegeben.

$x = 10 - r$	φ	$\frac{d\varphi}{dx} = -\frac{d\varphi}{dr}$	$\varepsilon(c_1 - c_2)$
[C]	$[C^{\frac{1}{2}} G^{\frac{1}{2}} S^{-1}]$	$[C^{-\frac{1}{2}} G^{\frac{1}{2}} S^{-1}]$	$[C^{-\frac{3}{2}} G^{\frac{1}{2}} S^{-1}]$
0	$-1{,}36.10^{-7}$	$+1$	$+4{,}69.10^{7}$
10^{-10}	$-1{,}35.10^{-7}$	$+9{,}99.10^{-1}$	$+4{,}68.10^{7}$
10^{-8}	$-1{,}26.10^{-7}$	$+9{,}28.10^{-1}$	$+4{,}35.10^{7}$
10^{-7}	$-6{,}47.10^{-8}$	$+4{,}78.10^{-1}$	$+2{,}24.10^{7}$
5.10^{-7}	-3.10^{-9}	$+2{,}5.10^{-2}$	$+1.10^{6}$
10^{-6}	-8.10^{-11}	$+6.10^{-4}$	$+3.10^{4}$
2.10^{-6}	-10^{-14}	$+10^{-7}$	$+10^{1}$
8.10^{-6}	-10^{-32}	$+10^{-26}$	$+10^{-18}$
10^{-5}	-10^{-40}	$+10^{-32}$	$+10^{-25}$
10^{-1}	$-10^{-319\,997}$	$+10^{-319\,991}$	$+10^{-319\,983}$

Es erübrigt noch, genau anzugeben, welche Fehler bei dieser Näherungsrechnung gemacht sind.

Erstens gehen die Funktionsausdrücke für die Gebiete $r < 9{,}9$ und $9{,}9 < r < 10$ an der Stelle $r = 9{,}9$ nicht stetig in einander über, sondern machen dort endliche Sprünge und zwar

φ von 0 auf $-10^{-319\,997}$,

$\frac{d\varphi}{dr}$ von 0 auf $-10^{-319\,991}$,

$\frac{d^2\varphi}{dr^2}$ von 0 auf $+10^{-319\,983}$,

c_1 von 5.10^{-5} auf $5.10^{-5} + 10^{319\,993}$,

c_2 von 5.10^{-5} auf $5.10^{-5} - 10^{319\,993}$,

$\varepsilon(c_1 - c_2)$ von 0 auf $+10^{-319\,983}$.

Zweitens erfüllt die für das Gebiet $9{,}9 < r < 10$

benutzte Lösung φ (Gleichung 13) nicht die Differentialgleichung

$$\frac{d^2\varphi}{dr^2}+\frac{2}{r}\frac{d\varphi}{dr}+\frac{4\pi c}{K}\varepsilon\left(e^{-\frac{\varepsilon}{R}\varphi}-e^{+\frac{\varepsilon}{R}\varphi}\right)=0,$$

sondern die Differentialgleichung

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2}+\frac{4\pi c}{K}\varepsilon\left(e^{-\frac{\varepsilon}{R}\varphi}-e^{+\frac{\varepsilon}{R}\varphi}\right)=0.$$

In der benutzten Lösung ist $\frac{2}{r}\frac{d\varphi}{dr}$ gegen $\frac{d^2\varphi}{dr^2}$ vernachlässigt. Ich stelle beide Werte, berechnet aus (14) und (15), für mehrere x zum Vergleich hinsichtlich der Grössenordnung nebeneinander.

$x = 10 - r$	$\frac{d^2\varphi}{dr^2}$	$\frac{2}{r}\frac{d\varphi}{dr}$
0	$7{,}37.10^{6}$	2.10^{-1}
10^{-7}	$3{,}6.10^{6}$	$9{,}5.10^{-2}$
10^{-5}	10^{-25}	10^{-32}
10^{-1}	$10^{-319983}$	$10^{-319992}$

Die Werte $\frac{2}{r}\frac{d\varphi}{dr}$ sind durchweg von viel kleinerer Grössenordnung als die Werte $\frac{d^2\varphi}{dr^2}$.

Trotz dieser der gegebenen Lösung anhaftenden Fehler dürfte die Grössenordnung der mittelst derselben berechneten Funktionswerte richtig sein, und nur darauf konnte es mir bei dem numerischen Beispiel ankommen.

Ich bemerke endlich noch, dass die numerisch berechnete Lösung[18]) sich auch anderen Fällen anpassen

[18]) Soweit sie sich auf die Kugelschicht $r_2 \leqq r \leqq r_1$ bezieht; nicht im äusseren Raume $r > r_1$, weil dort φ_1 und r_1 nicht blos in der Verbindung $\frac{\varphi_1}{r_1}$ in die Funktionswerte eingehen, vgl. S. 48.

lässt, nämlich allen, bei denen $\frac{\varphi_1}{r_1} = 1$ und die Lösung $\frac{1}{20}$ normal ist; denn durch diese beiden Bestimmungen ist in der Kugelschicht $r_2 \leqq r \leqq r_1$ alles bestimmt. Man kann daher den Radius r_1 der Kugel beliebig gross nehmen, nimmt man dann φ_1 ebenso gross, so passt auch dafür die angegebene Näherungslösung, die Werte φ, $\frac{d\varphi}{dr}$, $\frac{d^2\varphi}{dr^2}$ (als Funktionen von x natürlich betrachtet!) ändern sich nicht. Man kann daher, wenn man nur r_1 gross genug nimmt, den Fehler, der in der Vernachlässigung des Gliedes $\frac{2}{r}\frac{d\varphi}{dr}$ (wo r sehr nahe gleich r_1 ist) gegen das Glied $\frac{d^2\varphi}{dr^2}$ liegt, beliebig verkleinern.

Eine experimentelle Prüfung der entwickelten Theorie ist ausgeschlossen, weil keine Möglichkeit denkbar ist, den inneren Zustand einer elektrostatisch geladenen Lösung experimentell zu untersuchen.

Die Anregung zur Ausführung der vorstehenden Arbeit verdanke ich Hrn. Prof. Dr. Planck. Der experimentelle Teil der Arbeit wurde während des Winters 1890/91 und des Sommers 1891 im Laboratorium des hiesigen unter Leitung von Hrn. Prof. Dr. Kundt stehenden physikalischen Instituts ausgeführt. Ich unterlasse nicht, diesen meinen hochverehrten Lehrern, wie auch Hrn. Dr. Arons, erstem Assistenten des physikalischen Instituts, für das meiner Arbeit geschenkte Interesse und für jederzeit gewährte gütige Unterstützung auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank zu sagen.

Berlin, Institut für theor. Physik, Mai 1892.

Thesen.

I.

Die mechanische Naturbetrachtung ist, sofern sie sich auf die Annahme von Atomen als kleinsten endlichen diskreten Substanzteilchen gründet, in unlöslichem Widerspruch mit dem Princip der Vermehrung der Entropie.

II.

Man ist nicht berechtigt, wegen der zwischen dem Gasdruck und dem osmotischen Druck in Lösungen nachgewiesenen Analogie ohne weiteres die Anschauungen der kinetischen Gastheorie auf Lösungen zu übertragen.

III.

Von den bisherigen Dispersionstheorieen ist keine als endgültig anzusehen.

Vita.

Natus sum Eugen Franz Röber Torgoviae anno 1867 die septimo mensis Octobris patre Franz, quem praematura morte mihi ereptum valde lugeo, matre Anna de gente Lietzo. Fidei addictus sum evangelicae.

Literarum elementis Torgoviae in gymnasio imbutus et maturitatis testimonio instructus vere anni 1886 universitatem Jenensem adii, ut studiis mathematicis et physicis operam darem. Unde vere anni 1887 numero civium universitatis Hallensis adscriptus ibique per sex menses versatus sum. Ex autumno 1887 magistri privato officio per annum functus sum Torgoviae. Tum ex autumno 1888 Berolini studiis mathematicis et physicis operam dare perrexi.

In laboratoriis physicis Jenensi et Berolinensi instruentibus Winckelmann et Kundt observationibus operam dedi. Seminario mathematico, cui Fuchs et Kronecker praeerant, per annum interfui. Exercitationibus, quas Planck de rebus mathematicis, physicis instituere solet, per triennium interfui. Colloquiorum, quae Kundt et Planck de rebus physicis instituunt, per duos annos particeps fui.

Scholis interfui virorum doctissimorum Jenae Häckel, Liebmann, Schäffer, Thomae, Winckelmann, Halis Cantor, Haym, Wangerin, Berolini Fuchs, von Helmholtz, Hettner, Kossel, Kronecker, Kundt, Planck.

Ex mense Novembri 1890 officio assistentis instituti ad theoreticam physicen fungor.

Omnibus, qui me docuerunt, viris debitas ago gratias quam maximas semperque habebo, imprimis viro illustrissimo Max Planck, qui liberalissime ac benevolentissime me adjuvit.